
CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DES CONDENSATIONS DE
L'ÉTHÉR CÉTIPIQUE
AVEC LES
POLYAMINES AROMATIQUES

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DES CONDENSATIONS DE
L'ÉTHER CÉTIPIQUE

AVEC LES

POLYAMINES AROMATIQUES

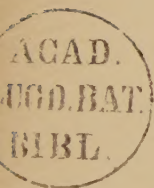
DISSERTATION INAUGURALE DE LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE

L'UNIVERSITÉ DE FRIBOURG EN SUISSE

PRÉSENTÉE PAR

ALBERT STRIEBEL



FRIBOURG

IMPRIMERIE DE L'ŒUVRE DE SAINT-PAUL

—
1902

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit !

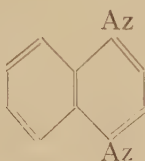
Le présent travail a été fait sous l'initiative et la direction de M. le professeur Dr R. Thomas-Mamert, dans le II^{me} laboratoire de chimie de l'Université de Fribourg en Suisse, pendant le semestre d'hiver 1899-1900, le semestre d'été 1900 et terminé durant l'hiver 1900-1901. Je me fais un plaisir et un devoir d'exprimer à M. le professeur Dr R. Thomas-Mamert mes sentiments de reconnaissance pour la haute bienveillance et le dévouement qu'il a bien voulu me témoigner pendant tout le cours de mes études.

Je remercie également MM. les professeurs Dr Baumhauer, Dr Bistrzycki et Dr de Kowalski, dont j'ai suivi les cours.

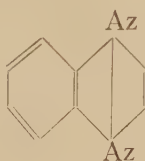
INTRODUCTION



Les quinoxalines, que l'on nomme aussi phénpiazines, contiennent un noyau pyrazinique, accolé à un noyau benzolique et donnant un schéma analogue à celui de la naphthaline. Le représentant le plus simple de cette classe importante est la quinoxaline, qui possède l'une des formules suivantes :



(1)



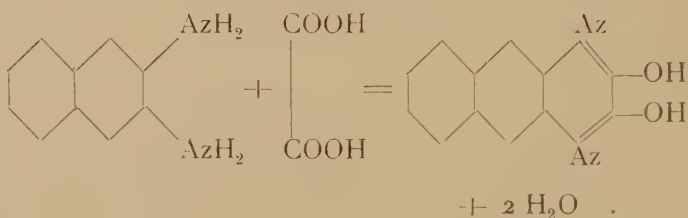
(2)

La question de la formule à choisir n'est pas encore décidée, mais généralement on emploie la première formule pour les quinoxalines, tandis que la dernière est généralement usitée pour les autres azines. La formule (1) se déduit du mode de formation de ces corps au moyen des ortho-diamines et des α -dicétones, mode de formation que nous indiquerons tout à l'heure ;

mais il y a aussi des réactions, qui s'expliquent mieux avec la formule dans laquelle les deux atomes d'azote sont réunis par une liaison. On peut d'ailleurs admettre que les quinoxalines sont susceptibles d'exister sous les deux modifications, suivant les cas, c'est-à-dire présentent le phénomène de la tautomérie.

Le nom de quinoxaline a été proposé par O. Hinsberg ¹, qui a spécialement étudié cette classe de corps, seul ou avec ses élèves. Ce nom rappelle l'analogie des quinoxalines et des quinolines ainsi que la préparation de nombreux corps de cette classe par le glyoxal.

Le premier dérivé quinoxalique a été découvert par A. de Aguiar ², en condensant l'éther oxalique avec la β -naphtylène-diamine :



En 1882, Hinsberg ³ a obtenu un corps semblable par réduction de l'acide nitro-oxalyltoluidique. L'acide aminoxalyltoluidique, ainsi obtenu, donne tout de suite par condensation interne la Dioxytoluquinoxaline.

¹ LIEBIG'S Ann, **237**, 228; **248**, 71; **292**, 45.

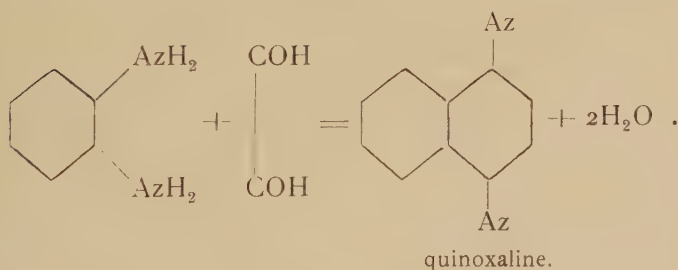
² *Jornal de sciencias mathematicas, physicas e naturales de Lisboa* II, 313 (1869). Ber. **7**, 312. — O. N. WITT, Ber. **19**, 914.

³ Ber. **15**, 2690.



Plus tard, il a préparé le même corps en chauffant le sel oxalique primaire de la toluyène-diamine ¹.

En 1884, Hinsberg ² et en même temps Körner ³ ont trouvé la plus importante méthode de préparation des dérivés de la quinoxaline par condensation des orthodiamines aromatiques avec le glyoxal ou généralement les corps qui possèdent deux groupes carbonyles CO voisins. Ainsi le glyoxal donne la quinoxaline elle-même avec l'o-phénylène-diamine :

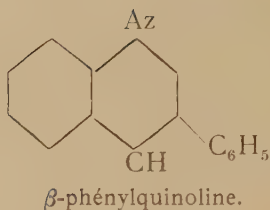
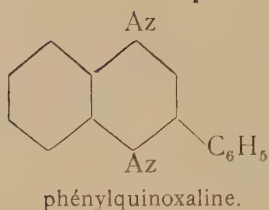


Par cette réaction, on peut obtenir des dérivés qui ne contiennent pas d'oxygène et qui sont tout à fait analogues aux quinolines :

¹ Ber. **16**, 1532.

² Ber. **17**, 318.

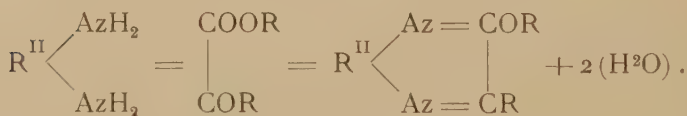
³ Ber. **17**, Ref. 572.



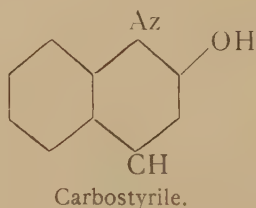
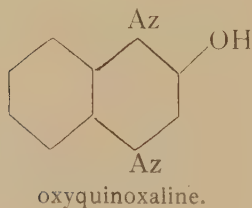
La condensation se fait si facilement qu'on peut l'employer pour caractériser les α -dicétones. Il suffit de chauffer les solutions aqueuses ou alcooliques à une température de 50°-60°, pour que la réaction ait lieu, en général.

Les quinoxalines se forment encore d'après les méthodes suivantes :

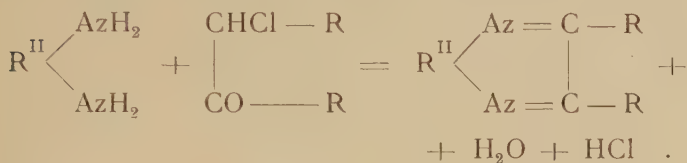
1° Par la réaction de l'acide oxalique ou des acides α -cétoniques sur les orthodiamines aromatiques :



On a ici formation de quinoxalines contenant de l'oxygène, qui peuvent se comparer aux oxyquinolines substitués dans le noyau pyridinique :

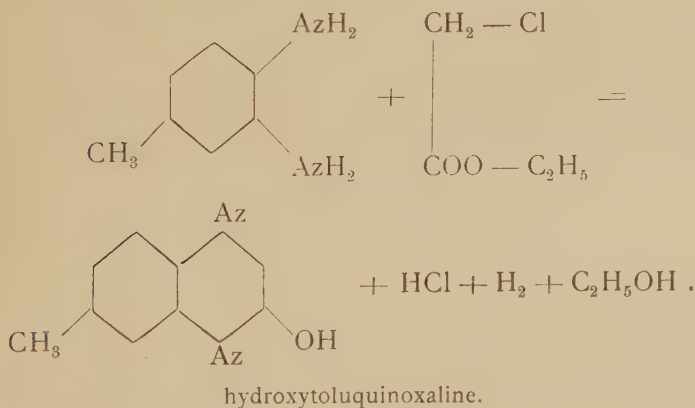


2° Par l'action des cétones α -halogèno-substituées sur les ortho-diamines aromatiques :



Il se forme ainsi comme avec les α -dicétones des quinoxalines qui ne renferment pas d'oxygène.

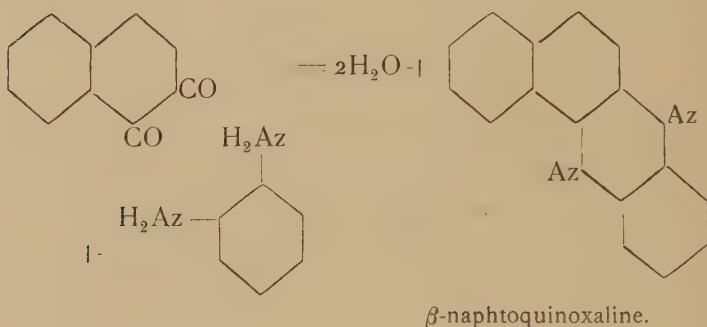
3° Par l'action des éthers α -halogèno-substitués des acides gras saturés sur les ortho-diamines aromatiques. Par exemple, l'éther monochloracétique donne avec l'ortho-toluyène-diamine l'hydroxytoluquinoxaline :



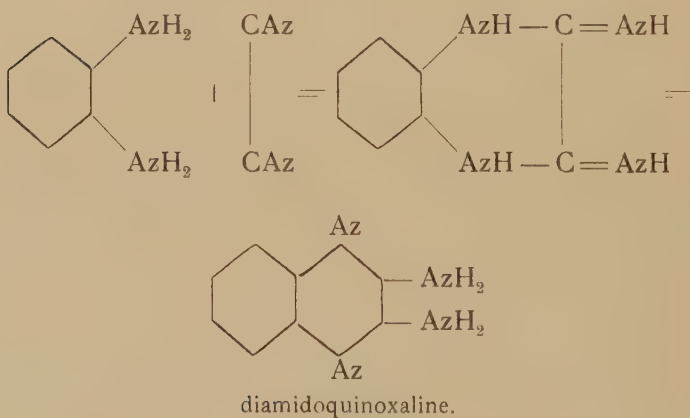
Quand on prend plus d'une molécule d'éther monochloracétique il se forme à côté de ce corps un autre corps de structure plus compliquée.

4° Par la condensation des ortho-quinones avec les ortho-diamines aromatiques, on obtient aussi des

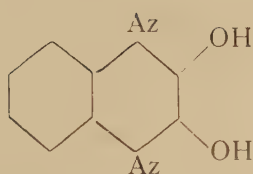
quinoxalines; par exemple, la β -naphtoquinone donne avec l'ortho-phénylène-diamine, la β -naphtoquinoxaline.



5° D'après Bladin, on produit un dérivé diamidé de la quinoxaline, quand on fait réagir le cyanogène sur l'ortho-phénylènediamine :



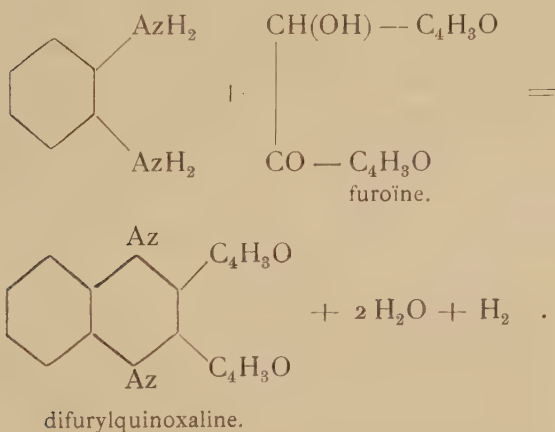
Ce corps se transforme en 2.3-dioxyquinoxaline de formule



lorsqu'on le chauffe avec de l'acide chlorhydrique concentré.

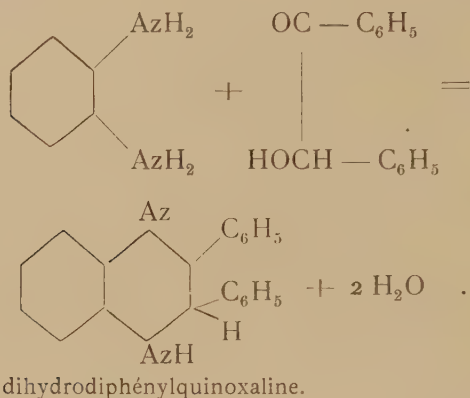
Peu de temps après, Aschan a préparé le même corps par réduction de l'acide orthonitranilique.

6° Une autre méthode de formation des quinoxalines analogue à celle qui repose sur l'emploi des α -dicétones est la condensation des diamines aromatiques avec les α -oxy-aldéhydes et les α -oxy-cétones, telles que la benzoïne, la furoïne etc. :

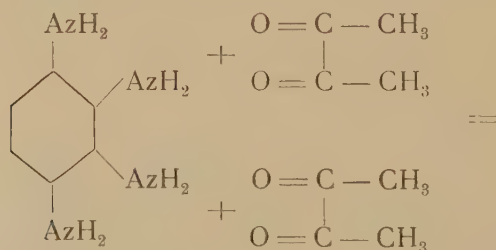


Dans cette synthèse, ces alcools cétoniques donnent d'abord avec les ortho-phénylène diamines des dérivés dihydroquinoxaliques, qui se laissent facilement oxyder et transformer en dérivés quinoxaliques.

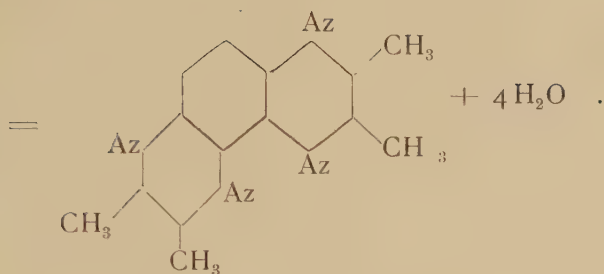
La benzoïne donne, par exemple, en l'absence d'acide, de sels oxydants ou d'air, la dihydrodiphénylquinoxaline :



Si maintenant l'on part des phénylènetétramines qui contiennent les groupes amidés deux à deux en position ortho la réaction de formation des quinoxalines doit se faire deux fois, d'après la théorie. En réalité, Nietzki et Schmidt ¹ ont obtenu un dérivé de cette classe en condensant le chlorhydrate neutre de la phénylènetétramine 1.2.3.4 avec le diacétyle, en présence d'acétate de sodium :

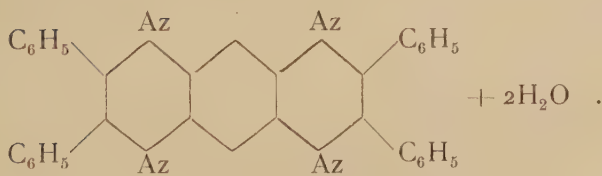
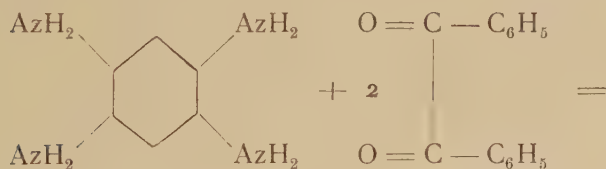


¹ Ber. **22**, 1649.



1.2.3.4-benzo-2.3-diméthylpyrazine.

Par condensation du tétrachlorhydrate de la phénylène tétramine 1.2.4.5 avec le benzile en présence d'acétate de sodium, Nietzki et Müller ¹ ont aussi préparé le 1.2.4.5-benzodi-2,3-diphénylpyrazine, d'après la formule suivante :



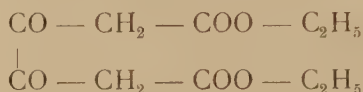
1.2.4.5-benzodi-2.3-diphénylpyrazine.

Les corps de cette classe ont reçu de Nietzki le nom assez impropre de diquinoxalines, que nous avons

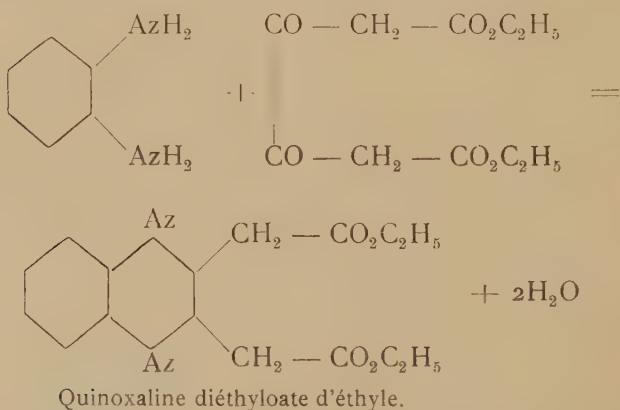
¹ Ber. **22**, 444.

cependant adopté pour ne pas compliquer la nomenclature existante.

Le but que nous nous sommes proposé par le présent travail est l'étude de quelques condensations de l'éther cétipique

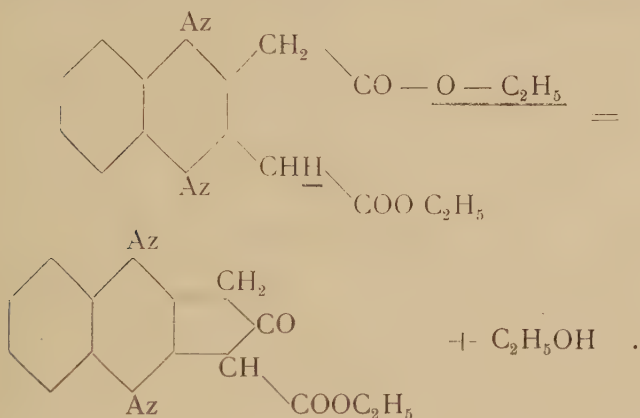


avec différentes polyamines aromatiques pourvues de groupes aminés, en position ortho les uns vis-à-vis des autres. L'éther cétipique possédant deux groupes cétoniques au voisinage l'un de l'autre, doit se comporter vis-à-vis des orthodiamines comme une α -dicétone ou une orthoquinone et fournir des dérivés quinoxaliques. On aura, par exemple, avec l'ortho-phénylènediamine :

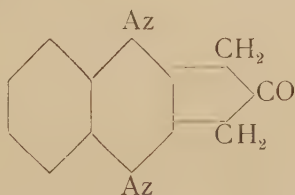


et de fait nous verrons que cette condensation s'effectue très aisément. Les dérivés ainsi obtenus pré-

sentent un intérêt particulier à cause des deux chaînes éthyloïques qui s'y trouvent au voisinage l'une de l'autre. Grâce à cette proximité, nous verrons qu'il est facile de réaliser la formation d'une chaîne céto-pentaméthylénique analogue à celle des indanones dans le sens de la réaction :



Nous avons nommé ce corps benzo- β -cétopentaméthylèneazineméthylate d'éthyle. Il dérive du noyau



benzo- β -cétopentaméthylèneazine.

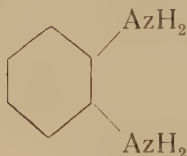
Nous avons pu réaliser la formation de nombreux corps de cette famille, ainsi que nous allons l'exposer.

Préparation des produits utilisés pour ce travail.

1. Ether cétipique.

Nous l'avons obtenu par la méthode de Wislicenus, c'est-à-dire par l'action de l'éther oxalique sur l'éther acétique, en présence du sodium, mais avec quelques modifications opératoires inédites, qui élèvent beaucoup le rendement.

2. Ortho-phénylènediamine



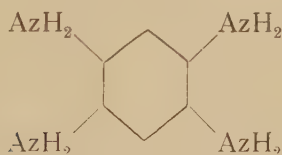
Nous l'avons préparée par réduction de l'ortho-nitroaniline, au moyen de la poudre de zinc et de la soude caustique en solution alcoolique. Méthode de O. Hinsberg et F. König. Ber. 28, 2947.]

3. Orthotoluylènediamine,

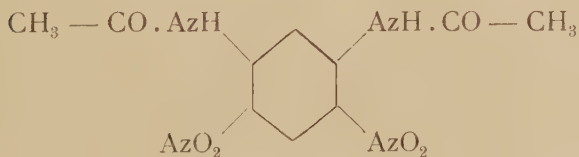


Nous sommes partis de la 1.3.4-nitrotoluidine que nous avons réduite par l'étain et l'acide chlorhydrique [Lieb. Ann. 158, 351. Méthode de Beilstein et Kuhlberg.]

4. 1.2.4.5-Phénylènetétramine,



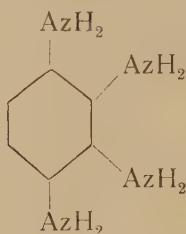
Nous avons diacétylée la m-phénylènediamine que nous avons ensuite transformée par nitration, au moyen d'acide azotique très concentré en dérivé dinitré



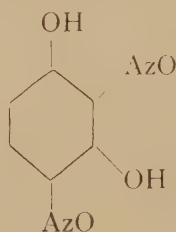
puis après avoir chassé les groupes acétylés par l'acide sulfurique, nous avons réduit la dinitro-métaphény-

lènediamine par l'étain et l'acide chlorhydrique.
[Méthode de R. Nietzki et E. Hagenbach. Ber. **20**,
334.]

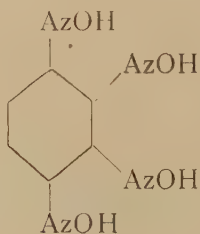
5. 1.2.3.4-Phénylènetétramine.



Nous sommes partis de la dinitrosorésorcine



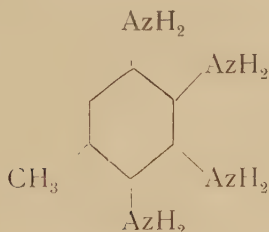
qu'on peut se procurer, dans le commerce, sous le
nom de « Solidgrün ». Nous l'avons transformé en
téroxime



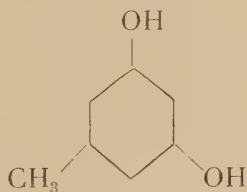
par le chlorhydrate d'hydroxylamine, puis nous avons réduit cette oxime par l'étain et l'acide chlorhydrique.

Méthode de R. Nietzki et L. Schmidt. Ber. **22**, 1648.

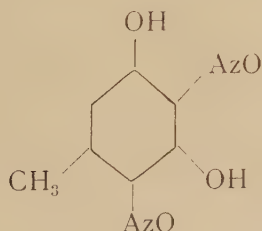
6. 1.2.3.4.5-Toluylènetétramine.



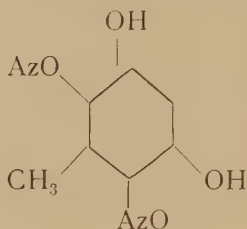
Comme point de départ nous avons pris l'orcine



que nous avons transformée en dérivé dinitrosé par l'acide nitreux. On admet, en général, la constitution

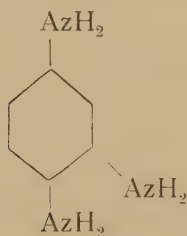


pour ce composé, mais il n'est pas tout à fait prouvé, cependant, que les groupes ne soient pas ainsi disposés :



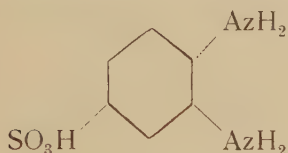
Quoi qu'il en soit, nous avons adopté la première formule. Le dérivé dinitrosé a été réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique. [Méthode de Nietzki et Rösel. Ber. 23, 3217.]

7. 1.3.4-Phénylènetriamine,

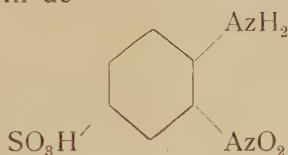


Nous l'avons préparée par réduction de la dinitraniline au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique. La dinitraniline elle-même était obtenue par la dinitration de l'acétanilide, puis, départ du groupe acétylé par l'acide sulfurique. [Méthode de Ladenburg. Ber. 17, 148.]

8. Acide orthophénylènediamine méta-sulfonique,



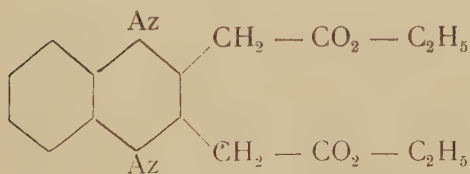
Nous l'avons préparé par réduction, au moyen du chlorure d'étain de



obtenu lui-même par la sulfonation et la nitration successive de l'acétanilide. [Méthode de R. Nietzki et Zd. Lerch. Ber. 21, 3220.]

Action de la o-phénylènediamine sur l'éther cétipique.

Quinoxaline diéthyloate d'éthyle,



On dissout une molécule d'éther cétipique dans l'alcool chaud et on ajoute une molécule d'ortho-phénylènediamine, préparée d'après la méthode de

O. Hinsberg et F. König ¹, et qui est également dissoute dans l'alcool. Le mélange est chauffé pendant quelque temps au bain-marie au réfrigérant ascendant dans un courant d'hydrogène. Il prend tout de suite une coloration brune. Dès que la liqueur est froide, le corps formé se dépose en cristaux prismatiques jaunes. On les sépare de l'eau mère et on les fait cristalliser de nouveau dans la ligroïne. Le point de fusion est de 74°. Les rendements sont assez bons. Si l'on chauffe trop fort, ou si l'on n'opère pas dans un courant d'hydrogène, on obtient une résine noire, qui ne cristallise pas et qui est impossible à purifier. Ce composé est assez soluble dans l'alcool, la ligroïne, le chloroforme, l'acide acétique cristallisable, moins dans l'éther, l'acétone et le bensol, insoluble dans l'eau. Dans l'acide sulfurique concentré, il se dissout avec une coloration jaune, qui passe au rose faible, quand on ajoute une certaine quantité d'eau.

La combustion fournit les chiffres suivants :

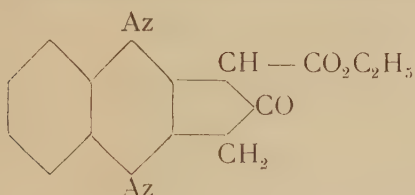
- I. 0,2473 gr. substance donnent :
0,5720 gr. CO_2
0,1302 gr. H_2O
- II. 0,1633 gr. substance donnent :
0,3801 gr. CO_2
0,0932 gr. H_2O
- III. 0,2194 gr. substance donnent :
19,0 ccm. azote à 20° et
709,6 m/m pression.

¹ Ber. 28, 1895.

Trouvé :			Calculé pour
I.	II.	III.	$C_{16}H_{18}O_4Az_2$:
63,08 % C	63,48 % C	—	63,57 % C
5,85 % H	6,34 % H	—	5,96 % H
—	—	9,28 % Az	9,27 % Az.

Saponification du quinoxaline-diéthylate d'éthyle.

Benz-o-β-cétopentaméthylène azinéméthylate d'éthyle,



On obtient ce corps de la manière suivante : A une molécule de quinoxalinediéthylate d'éthyle dissoute dans l'alcool absolu chaud, on ajoute une molécule d'éthylate de sodium également dissoute dans l'alcool et on chauffe le mélange quelque temps au bain-marie. Dès le commencement, la liqueur brunit et bientôt un sel de sodium se dépose dans le ballon. On le sépare par filtration, on le lave avec un peu d'alcool et on le dessèche dans le vide. C'est un corps formé de petites aiguilles, assemblées en rognons sphériques et de couleur jaune-verdâtre.

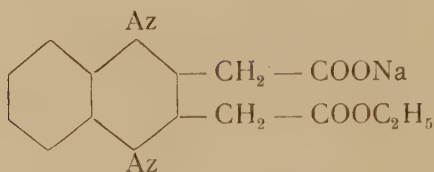
Le dosage du sodium fournit les chiffres suivants :

0,4393 gr. substance donnent :

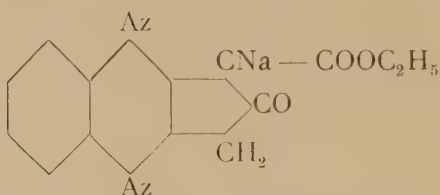
0,1093 gr. Na_2SO_4

Trouvé : 8,07 % Na.

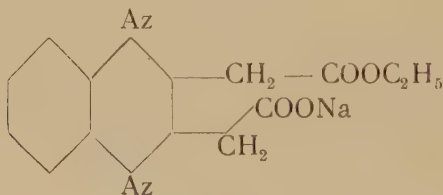
Pour le sel sodique de la formule



on doit avoir 7,70 % Na. On n'a donc pas ce corps. Mais les chiffres concordent mieux avec le sel du benzo- β -cétométhylèneazineméthylate d'éthyle

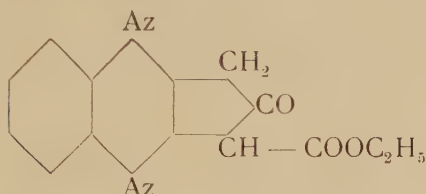


Pour celui-ci, on trouve par le calcul 8,27 % Na, tandis que nous avons trouvé 8,07 % Na. En se dissolvant dans l'eau ce sel se transforme en

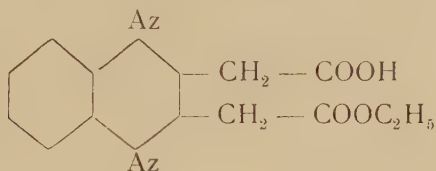


par ouverture de la chaîne latérale. En effet, additionné d'eau, le sel se gonfle et devient jaune avant de se dissoudre. Si on évapore cette dissolution dans le vide, elle fournit des cristaux jaunes qui ont

bien la composition indiquée. Par précipitation de la solution aqueuse au moyen de l'acide sulfurique étendu on obtient :



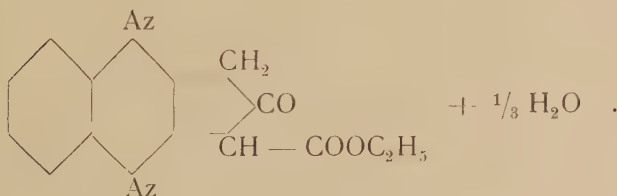
ainsi qu'une petite quantité de :



ce que démontre les chiffres obtenus à l'analyse. Quand on dessèche seulement dans le vide, la combustion fournit, en effet, les résultats suivants :

$$\begin{array}{l} 64,25 \% \text{ C} \\ 5,05 \% \text{ H} \end{array}$$

qui correspondent à



C'est-à-dire qu'à peu près un tiers du produit est à l'état d'éther-acide.

Si on prend le produit précipité par l'acide sulfurique étendu, filtré à la trompe, lavé avec de l'eau et qu'on le fasse cristalliser dans l'alcool, puis sécher à 120°, la combustion fournit alors les chiffres suivants :

I. 0,1145 gr. substance donnent
0,2760 gr. CO₂
0,0523 gr. H₂O.

II. 0,1758 gr. substance donnent
17,3 ccm. azote à 18° et
706,3 mm. pression.

Trouvé :		Calculé pour C ₁₄ H ₁₂ O ₃ Az ₂ :
I.	II.	
65,71 % C	—	65,62 % C
5,06 % H	—	4,68 % H
—	10,75 % Az	10,94 % Az.

L'éther cétonique s'obtient également par saponification du dérivé quinoxalique avec de la soude caustique, de la manière suivante :

Dans un petit ballon on ajoute à une molécule d'éther quinoxalique bien pulvérisé, la quantité nécessaire d'une solution aqueuse titrée de soude caustique et on laisse le mélange pendant quelques jours en contact dans un flacon fermé. Au bout de ce temps, l'éther est tout à fait disparu. On précipite

alors par l'acide sulfurique étendu. La combustion du produit brut donne les résultats suivants :

0,2142 gr. substance donnent

0,5360 gr. CO_2

0,0989 gr. H_2O .

Trouvé :

68,83 % C

5,17 % H

Calculé pour $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Az}_2$:

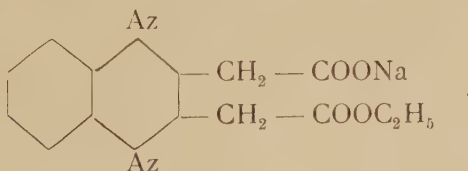
65,63 % C

4,69 % H

Ce corps est donc encore très impur.

On le purifie en le dissolvant dans une solution aqueuse chaude de carbonate de sodium. Par refroidissement de la liqueur filtrée à chaud, un sel sodique cristallise en aiguilles jaunes.

L'analyse donne des chiffres qui correspondent au sel de formule



0,1455 gr. substance donnent

0,033 gr. Na_2SO_4

Trouvé :

7,37 % Na

Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Az}_2\text{Na}$:

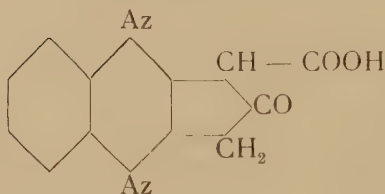
7,70 % Na.

La solution de ce sel, traité par l'acide sulfurique étendu, précipite l'éther cétonique à peu près pur, comme on le voit à l'analyse :

- I. 0,2291 gr. substance donnent
 0,5493 gr. CO₂
 0,1016 gr. H₂O.
- II. 0,1758 gr. substance donnent
 17,3 ccm. azote à 18° et 706,3 mm. de pression.

Trouvé :		Calculé pour :
I.	II.	C ₁₄ H ₁₂ O ₃ Az ₂
65,16 C	—	65,62 % C
4,94 H	—	4,68 % H
—	10,75 Az	10,94 % Az.

**Acide benzo-β-cétopentaméthylène
 azine méthyloïque,**



A une solution alcoolique saturée de quinoxaline diéthylate d'éthyle, on ajoute deux molécules d'éthylate de sodium dissous dans l'alcool et on chauffe le mélange pendant quelques minutes sur le bain-marie au réfrigérant ascendant. La liqueur brunit, et bientôt il se dépose un sel de sodium. On laisse refroidir et on dissout le dépôt en ajoutant de l'eau. Le liquide prend alors une forte fluorescence d'un bleu-vert. En ajoutant de l'acide sulfurique étendu il se précipite un corps en flocons jaunes. Pour le

purifier et pour le séparer de l'éther inaltéré, on le redissout dans une solution aqueuse froide de carbonate de sodium et on précipite de nouveau la liqueur filtrée par un acide étendu, puis on fait recristalliser le corps essoré et séché dans l'alcool chaud. Il forme des aiguilles jaunes d'aspect soyeux qui, chauffées au-dessus de 200° , se décomposent sans fondre. Il est facilement soluble dans le chloroforme, l'acétone, l'acide acétique cristallisable, le benzol, plus difficilement dans l'alcool froid, l'éther, et insoluble dans la ligroïne. Presque toutes ces solutions possèdent une fluorescence magnifique, d'un bleu-vert. Avec l'acide sulfurique concentré, il se produit une coloration jaune, qui donne, lorsque l'on y ajoute de l'eau, une fluorescence verte. La combustion donne les résultats suivants :

I. 0,1750 gr. substance donnent

0,4038 gr. CO_2

0,0582 gr. H_2O .

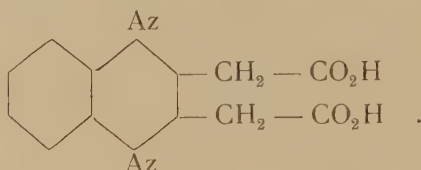
II. 0,1703 gr. substance donnent

19,8 cc. azote à 22° et

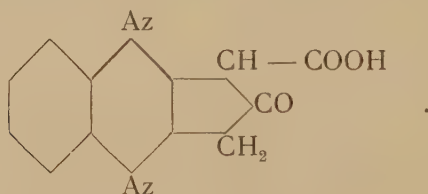
717,0 mm. presssion.

Trouvé :		Calculé pour l'acide bibasique
I.	II.	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Az}_2$:
62,93 % C	—	58,54 % C
3,69 % H	—	4,07 % H
—	12,35 % Az	11,38 % Az.

On n'a donc pas l'acide bibasique de formule :



Il se forme seulement comme produit intermédiaire. Les deux groupes COOH réagissent l'un sur l'autre, comme le fait a déjà été constaté pour les dérivés analogues de la naphtoquinoxaline ¹, et par suite d'une fermeture de la chaîne, il se forme de l'acide benzo- β -cétopentaméthylèneazineméthylolique, avec perte d'une molécule d'eau :



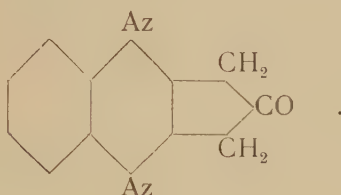
C'est donc l'acide monocarbonique d'un indanone. Pour cet acide, le calcul donne les chiffres suivants :

$$\begin{array}{r} 63,16 \text{ } \% \text{ C} \\ 3,51 \text{ } \% \text{ H} \\ 12,28 \text{ } \% \text{ Az.} \end{array}$$

On voit que ces chiffres concordent bien avec les résultats trouvés.

¹ R. THOMAS-MAMERT et WEIL, Bulletin Soc. chim. Paris, XXIII, 438.

Comme acide- β -cétonique, ce corps devrait donner, sous l'influence des acides minéraux étendus par perte du groupe CO_2 , la cétone correspondante de formule :



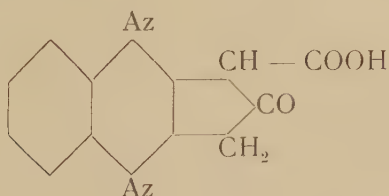
Nous avons essayé cette réaction en chauffant l'acide précédent avec l'acide sulfurique étendu, mais un dosage de l'anhydride carbonique dégagé montre que nous ne sommes pas arrivés à une décomposition notable :

0,6172 gr. substance perdent
après $\frac{1}{2}$ heure 0,0042 gr. CO_2
après $\frac{1}{2}$ heure de nouveau 0,0027 gr. CO_2
en tout, 0,0069 gr. CO_2 .

Trouvé : 0,011 % CO_2

Calculé : 19,3 % CO_2 .

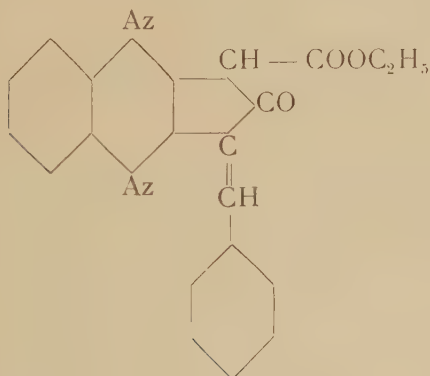
Pour expliquer cette différence entre ce dérivé et le dérivé analogue de la naphtoquinoxaline on peut admettre que l'acide



d'une molécule d'éthylate de sodium, après avoir constaté que le quinoxaline diéthylate lui-même ne se condense pas avec cette aldéhyde.

Voici comment nous avons opéré :

On dissout une molécule de benzo- β -cétopentaméthylèneazineméthylate d'éthyle dans aussi peu que possible d'alcool et on ajoute la quantité théorique de benzaldéhyde et une goutte de pipéridine. En chauffant quelques minutes, la solution se colore en rouge et, par refroidissement, il se dépose un produit de condensation de formule,



Benzylidènephényl- β -cétopentaméthylèneazine-méthylate d'éthyle.

Il forme de belles feuilles orangées, brillantes, qui fondent à 203°. Ce corps est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'acide acétique cristallisable, difficilement dans l'acétone et insoluble dans la ligroïne. Dans l'acide sulfurique concentré il se

dissout avec une coloration jaune. Cette solution étendue avec de l'eau donne un précipité jaune. Les rendements sont assez faibles.

La combustion, faite avec le chromate de plomb, donne les chiffres suivants :

I. 0,0946 gr. substance donnent
0,2522 gr. CO_2
0,0470 gr. H_2O .

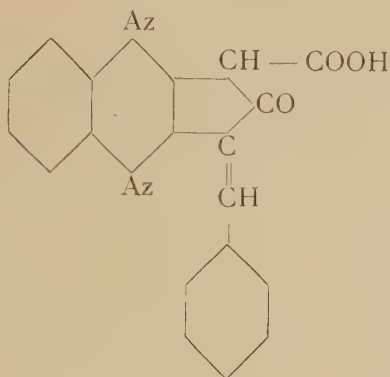
II. 0,1607 gr. substance donnent
12,55 ccm azote à 20° et
713,5 mm. pression.

Trouvé :		Calculé pour $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Az}_2$:
I.	II.	
72,71 % C	—	73,25 % C
5,52 % H	—	4,66 % H
—	8,41 % Az	8,11 % Az.

Avec l'oxyde de cuivre, nous avons obtenu pour l'hydrogène 5,22 %. Ces chiffres ne sont pas très satisfaisants, mais, il ne nous a pas été possible de faire une autre analyse par défaut de matière. D'ailleurs, le dosage d'azote est bon et toutes les autres formules possibles exigeraient des chiffres très différents.

Action de la benzaldéhyde sur l'acide β -cétopentaméthylèneazineméthylolique.

Acide benzylidènephényl- β -cétopentaméthylène-azineméthylolique,



Un mélange d'une molécule d'acide benzo- β -cétopentaméthylèneazineméthylolique, d'une molécule de benzaldéhyde et d'une goutte de pipéridine, dissous dans un peu d'alcool, est chauffé pendant quelque temps au bain-marie. La solution refroidie laisse déposer le produit de condensation en feuilles orangées, brillantes. On les sépare de l'eau-mère par filtration, on les lave avec un peu d'alcool et on les dessèche dans le vide. Le corps fond à 206° en brunissant. Il est soluble dans l'alcool, l'acétone, l'acide acétique cristallisable, facilement dans le chloroforme et le benzol chaud, difficilement dans l'éther et la ligroïne. La solution du corps dans l'acide sulfurique concentré est coloré en orangé. Versée dans l'eau, elle donne un précipité jaune.

Comme la combustion avec l'oxyde de cuivre donne de mauvais résultats, on a opéré avec le chromate de plomb. On trouve ainsi les résultats suivants :

I. 0,0945 gr. substance donnent
0,2487 gr. CO_2
0,0425 gr. H_2O .

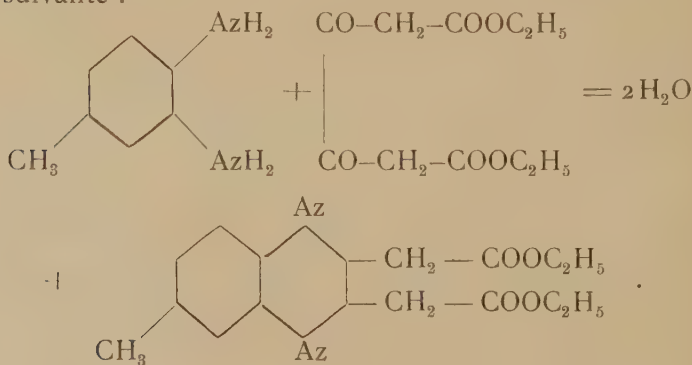
II. 0,1063 gr. substance donnent
8,9 ccm. azote à 21° et
707,5 mm. pression.

Trouvé :		Calculé pour $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Az}_2$:
I.	II.	
71,78 % C	—	72,15 % C
4,99 % H	—	3,79 % H
—	8,90 % Az	8,86 % Az.

Action de la 1.3.4-toluylnèdiamiine sur l'éther cétipique.

1.3.4-Toluquinoxaline diétyloate d'éthyle.

La réaction donnant naissance à ce corps est la suivante :



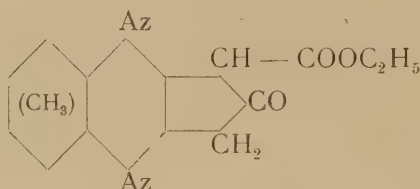
Pour une molécule de 1,3,4-toluyllènediamine préparée d'après le procédé de Beilstein et Kuhlberg ¹, on prend une molécule d'éther cétipique dissous dans l'alcool. La réaction commence déjà à froid, comme l'indique la coloration jaune. Quand on chauffe au bain-marie et au réfrigérant ascendant dans un courant d'hydrogène, cette coloration devient de plus en plus forte. Après une demi-heure on laisse refroidir. Le toluquinoxaline diéthylate d'éthyle cristallise alors en prismes jaunes, qu'on fait recrystalliser dans la ligroïne. Ce corps fond à 59-60°. Les rendements sont bons. Il est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la ligroïne, le benzol, l'acétone, mais insoluble dans l'eau. Dans l'acide sulfurique concentré, il se dissout avec coloration jaune. La solution étendue avec de l'eau ne donne plus de précipitation. La combustion confirme qu'on est en présence du dérivé prévu par la théorie. Elle donne, en effet, les résultats suivants :

- I. 0,2208 gr. substance donnent
0,5201 gr. CO₂
0,1288 gr. H₂O.
- II. 0,1764 gr. substance donnent
0,4164 gr. CO₂
0,0990 gr. H₂O.
- III. 0,2194 gr. substance donnent
19,0 ccm. azote à 20° et
709,6 mm. pression.

¹ Ann. der Chem. **158**, 351.

Trouvé :		Calculé pour	
I.	II.	III.	$C_{17}H_{20}O_4Az_2$:
64,24 % C	64,38 % C	—	64,56 % C
6,48 % H	6,24 % H	—	6,32 % H
—	—	9,19 % Az	8,86 % Az.

**Tolu- β -cétopentaméthylèneazineméthylate
d'éthyle,**



Ce composé a été obtenu par la même méthode que le dérivé analogue du benzo- β -cétopentaméthylène-azine. On fait réagir une molécule d'éther quinoxalique en solution alcoolique sur une molécule d'éthylate de sodium. On dissout le sel monosodique déposé dans l'eau et l'on précipite le tolu- β -cétopentaméthylèneazineméthylate d'éthyle, en flocons jaunes, par l'acide sulfurique étendu. On le sépare du liquide par filtration à la trompe et on le lave bien avec de l'eau. On fait recristalliser le produit séché dans l'alcool bouillant. Il forme alors des aiguilles jaunes d'aspect soyeux, qui, chauffés au-dessus de 200°, se décomposent sans fondre.

Le Tolu- β -cétopentaméthylèneazineméthylate d'Éthyle est soluble dans l'alcool (surtout à chaud), dans l'acétone, l'acide acétique cristallisable, facilement dans

le chloroforme, le benzol chaud, difficilement dans l'éther et la ligroïne.

Voici les résultats de la combustion :

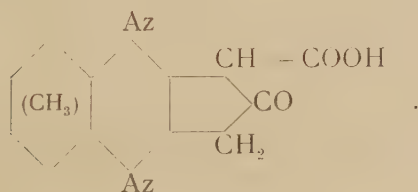
I. 0,1808 gr. substance donnent
0,4407 gr. CO_2
0,092 gr. H_2O .

II. 0,2000 gr. substance donnent
20,05 ccm. azote à 22° et
708,6 m/m. pression.

Trouvé :		Calculé pour $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{Az}_2$:
I.	II.	
66,47 % C	—	66,66 % C
5,65 % H	—	5,19 % H
—	10,62 % Az	10,37 % Az.

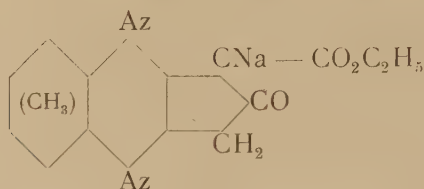
Saponification du 1.3.4-Toluyènequinoxaline diéthyloate d'éthyle.

Acide tolu- β -cétopentaméthylèneazineméthylolique,

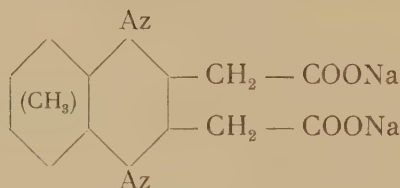


Si on traite le 1.3.4-toluyènequinoxalinediéthyloate d'éthyle dissous dans l'alcool absolu par une solution alcoolique d'éthylate de sodium [soit deux molécules d'éthylate pour une molécule d'éther] et qu'on chauffe

pendant quelques minutes au bain-marie, au réfrigérant ascendant, il se précipite un sel de formule



En ajoutant de l'eau, ce sel est saponifié par la seconde molécule de soude et fournit alors le sel disodique



En précipitant maintenant la solution par l'acide sulfurique étendu, on a formation de l'acide à chaîne pentaméthylénique, avec départ d'une molécule d'eau. Ce corps se dépose en flocons jaunes que l'on sépare du liquide par filtration à la trompe et qu'on lave avec de l'eau jusqu'à disparition complète de l'acide sulfurique. Pour le purifier, on le dissout dans une solution froide de carbonate de sodium et on le reprecipite de la liqueur filtrée par l'acide sulfurique étendu. Puis, après l'avoir séché on le fait recristalliser dans l'alcool bouillant. Il forme alors des aiguilles jaunes d'aspect soyeux, qui, chauffées vers 220°, brunissent en se décomposant.

Ce composé est difficilement soluble dans l'alcool froid, plus soluble dans l'alcool chaud, dans l'éther, la ligroïne, facilement dans le chloroforme, l'acétone, le benzol, l'acide acétique cristallisable. Toutes ces solutions possèdent une fluorescence bleue-verte assez forte. Dans l'acide sulfurique concentré, il se dissout avec coloration jaune, qui devient aussi fluorescente par addition d'eau, sans qu'il y ait de précipitation.

Les chiffres obtenus par la combustion concordent avec les chiffres calculés pour l'acide tolu- β -cétopentaméthylèneazineméthylœïque.

Voici les résultats :

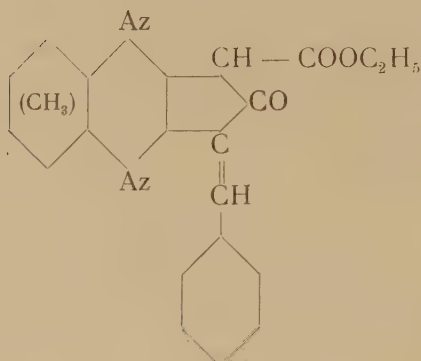
I. 0,1741 gr. substance donnent
0,4099 gr. CO_2
0,0710 gr. H_2O .

II. 0,1939 gr. substance donnent
20,3 ccm. azote à 22° et
714,1 m/m. pression.

Trouvé :		Calculé pour $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{Az}_2$:
I.	II.	
64,21 % C	—	64,46 % C
4,53 % H	—	4,13 % H
—	11,18 % Az	11,57 % Az.

Condensation du tolu- β -cétopentaméthylèneazine-méthylate d'éthyle avec la benzaldéhyde.

Toluylidènephényl- β -cétopentaméthylèneazine-méthylate d'éthyle,



Afin d'obtenir de meilleurs rendements, nous avons modifié le mode opératoire et préparé ce composé par la méthode suivante :

On ajoute le tolu- β -cétopentaméthylèneazineméthylate d'éthyle en poudre à un peu d'alcool renfermant de l'aldéhyde benzoïque, puis, après avoir mis une goutte de pipéridine, on chauffe au bain-marie. Tout se dissout aussitôt et la solution devient rouge-brun foncé. Par refroidissement, elle laisse déposer le produit de condensation, qu'on purifie le mieux possible en le faisant recristalliser dans du tétrachlorure de carbone bouillant, d'où il se dépose par refroidissement.

Le corps ainsi préparé est déjà pur. Il est constitué par des aiguilles orangées fondant à 198°. Il est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'acide acétique cristallisable, le benzol, difficilement soluble dans l'acétone et presque insoluble dans la ligroïne.

La combustion fournit les résultats suivants :

I. 0,1334 gr. substance donnent
0,3587 gr. CO₂
0,0620 gr. H₂O.

II. 0,1310 gr. substance donnent
9,30 ccm. azote à 16,5° et
710,1 m/m, pression.

Trouvé :		Calculé pour C ₂₂ H ₁₈ O ₃ Az ₂ :
I.	II.	
73,33	—	73,74 % C
5,17 % H	—	5,03 % H
—	7,74 % Az	7,83 % Az.

qui correspondent au corps formulé.

Essai de condensation de l'acide orthophénylène-diamino-métasulfonique avec l'éther cétipique.

Nous avons essayé de condenser cet acide avec l'éther cétipique en dissolvant les deux substances dans l'acide acétique cristallisable et en chauffant à l'ébullition. Il se dépose tout de suite un corps en flocons blancs. Quand le liquide est froid on filtre à la trompe, on lave plusieurs fois avec de l'eau et on dessèche dans le vide. L'analyse montre qu'on

a probablement le dérivé diacétylé de l'acide précédent, d'ailleurs assez impur.

0,2467 gr. substance donnent

0,3720 gr. CO_2

0,0884 gr. H_2O .

Trouvé :

43,75 % C

3,98 % H

Calculé pour le dérivé diacétylé :

44,12 % C

4,41 % H.

L'impossibilité où nous avons été de trouver un dissolvant pour l'acide sulfonique nous a empêché de réaliser la condensation cherchée avec ce corps. Ni la glycérine, ni l'alcool amylique, ni l'acétate d'amylo n'ont donné de résultat. L'emploi des sels n'a pas mieux réussi, et nous avons dû abandonner la question.

Essai de condensation de la 1.3.4-phénylène-triamine avec l'éther cétipique.

Nous avons essayé de condenser ces deux corps de la manière suivante :

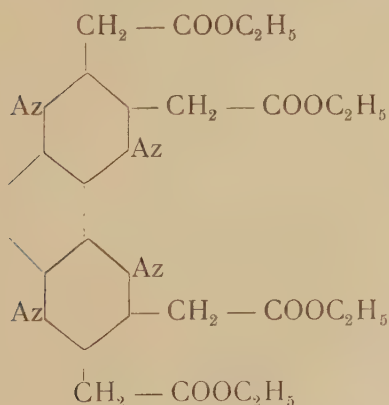
A une molécule de chlorhydrate de la 1.3.4-phénylène-triamine préparée d'après la méthode de Ladenburg¹, et dissoute dans un peu d'eau, on ajoute une solution alcoolique d'une molécule d'éther cétipique. Le tout est chauffé pendant quelque temps au bain-marie. Dès le commencement, le liquide se colore fortement

¹ Ber. **17**, 148.

en rouge. Quand on le laisse refroidir il n'y a pas de cristallisation du produit formé. Il en est de même, si on évapore l'alcool. Il ne reste ainsi qu'une pâte rouge, qui se solidifie seulement après quelques jours dans l'exsiccateur. Tous les essais pour purifier ce corps sont restés sans résultats et la combustion a donné des chiffres absolument insuffisants. Nous n'avons pas poussé plus loin l'étude du corps lui-même, mais nous avons voulu voir si, par saponification, on pourrait en retirer un produit se prêtant mieux à l'étude.

Action de la 1.2.3.4-phénylènetétramine sur l'éther cétipique.

1.2.3.4-Diquinoxaline tétraéthylate d'éthyle,



On dissout dans l'alcool deux molécules d'éther cétipique, deux molécules d'acétate de sodium et

une molécule du sulfate secondaire de la 1.2.3.4-phénylènetétramine bien pulvérisée, préparée par la méthode de R. Nietzki et L. Schmidt ¹. En chauffant à 50-60° au bain-marie, pendant un quart d'heure, la condensation quinoxalique se décèle par une coloration brune très forte et en laissant la liqueur se refroidir le 1.2.3.4-Diquinoxaliquetétréthylate d'éthyle se dépose en cristaux bruns impurs. Si l'on emploie trop d'alcool ou si l'on chauffe trop, on n'obtient qu'un sirop noir, qui ne se laisse absolument pas purifier. On fait plusieurs fois recristalliser le produit brut dans l'alcool. Le corps ainsi préparé constitue des aiguilles microscopiques, d'aspect soyeux. On les sépare par filtration à la trompe de l'eau-mère et on les lave avec de l'alcool froid. Le corps fond à 128°. Il est soluble dans l'alcool chaud, la ligroïne, l'acide acétique cristallisable, facilement dans le chloroforme, l'acétone, le benzol, difficilement dans l'éther. La solution dans l'acide sulfurique concentré est colorée en jaune. Elle ne donne aucune précipitation par addition d'eau.

La combustion fournit les chiffres suivants :

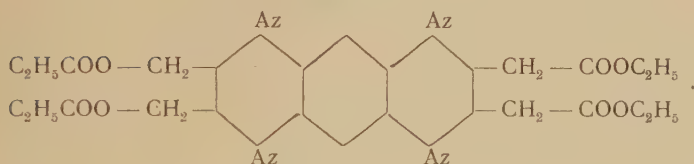
- I. 0,1356 gr. substance donnent
0,2937 gr. CO₂
0,0713 gr. H₂O.
- II. 0,1344 gr. substance donnent
13,5 ccm. azote à 20° et
710,6 m/m. pression.

¹ Ber. **22**, 1648.

Trouvé :		Calculé pour $C_{26}H_{30}O_8Az_4$:
I.	II.	
59,07 % C	—	59,31 % C
5,84 % H	—	5,70 % H
—	10,77 % Az	10,65 % Az.

**Action de la 1.2.4.5-phénylènetétramine sur
l'éther cétipique.**

1.2.4.5-Diquinoxalinetétraéthylate d'éthyle,



Nous avons d'abord essayé d'obtenir ce corps en chauffant une molécule du chlorhydrate de la 1,2,4,5-phénylènetétramine préparée d'après la méthode de Nietzki et E. Hagenbach ¹, dissoute dans un peu d'eau avec une solution d'éther cétipique dans l'alcool au bain-marie et au réfrigérant ascendant. Dès qu'on chauffe, il se produit immédiatement une coloration rouge intense, qui devient de plus en plus foncée. Mais quand on laisse refroidir le liquide on n'obtient qu'une masse pâteuse, noire, incristallisable. Nous avons alors tenté de condenser la base libre avec l'éther cétipique, mais comme cette base est rapidement oxydée, malgré toutes les précautions, nous avons

¹ Ber., 20, 334.

dû abandonner cette méthode. Nous avons finalement employé le chlorhydrate de la phénylènetétramine avec l'acétate de sodium comme agent condensant. Quand on chauffe une solution aqueuse de ces deux corps avec une solution alcoolique de la quantité théorique d'éther cétipique dans un bain maintenu à 60-80°, puis qu'on laisse refroidir, le corps formé se dépose en cristaux bruns, qu'on fait recristalliser dans l'alcool. Il est constitué par des feuilles orangées qui fondent à 143°.

Il est soluble dans l'alcool, l'éther, l'acétone, le benzol, facilement dans le chloroforme et l'acide acétique cristallisable, difficilement dans la ligroïne. Dans l'acide sulfurique concentré il se dissout avec une magnifique coloration bleue, qui passe au rouge, puis, au jaune, quand on ajoute de l'eau. L'analyse a été faite avec le chromate de potassium, parce que avec l'oxyde de cuivre la combustion est incomplète.

Voici les chiffres qu'on a obtenus :

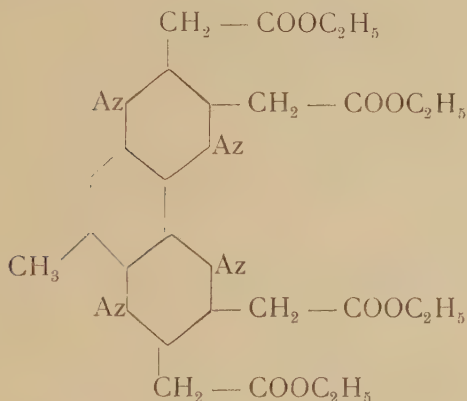
I. 0,1010 gr. substance fournissent
0,2187 gr. CO₂
0,0511 gr. H₂O.

II. 0,1580 gr. substance fournissent
15,4 ccm. azote à 22° et
708,0 m/m. pression.

Trouvé :		Calculé pour C ₂₆ H ₃₀ O ₈ Az ₄ :
I.	II.	
59,05 % C	—	59,31 % C
5,62 % H	—	5,70 % H
—	10,33 % Az	10,64 % Az.

**Action de la 1.2.3.4.5-toluylène-tétramine
sur l'éther cétipique.**

1.2.3.4.5-Toludiquinoxalinetétraéthylate d'éthyle,



Un mélange d'une molécule du sulfate secondaire de la 1.2.3.4.5-toluylènetétramine préparé d'après la méthode de Nietzki et Roesel ¹, avec deux molécules d'éther cétipique et deux molécules d'acétate de sodium en solution alcoolique concentrée, chauffé pendant quelques minutes au réfrigérant ascendant à 50-60°, jaunit en donnant la condensation quinoxalique. La coloration passe après quelque temps au brun et il faut éviter de laisser les substances trop longtemps en contact, car il y aurait décomposition. Dès que le liquide est froid, le 1.2.3.4.5-toludiqui-

¹ Ber. **23**, 3217.

noxalinetétraéthylate d'éthyle se dépose en cristaux microscopiques impurs, bruns. On sépare le produit solide de l'eau-mère, et on le lave plusieurs fois avec de l'alcool. Le corps ainsi obtenu, forme de fines aiguilles jaunes, d'aspect soyeux. Son point de fusion est à 153° . Il est soluble dans l'alcool, surtout à chaud, dans l'éther, facilement dans le chloroforme, l'acétone, le benzol, difficilement dans la ligroïne. Dans l'acide sulfurique concentré, il se dissout avec une coloration orangée. En ajoutant de l'eau, il n'y a pas de précipitation.

La combustion donne les chiffres suivants :

I. 0,1639 gr. substance donnent
0,3620 gr. CO_2
0,0904 gr. H_2O .

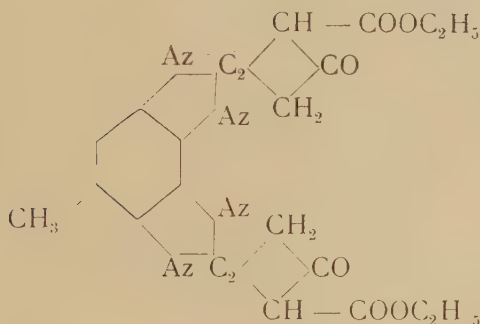
II. 0,1766 gr. substance donnent
17,6 ccm. azote à 18° et
699,5 m/m. pression.

Trouvé :

Calculé pour $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{O}_8\text{Az}_4$:

I.	II.	
60,24 % C	—	60,00 % C
6,13 % H	—	5,93 % H
—	10,38 % Az	10,37 % Az.

Saponification de la 1.2.3.4.5-toluylènequinoxalinetétraéthylate d'éthyle,



On ajoute à une certaine quantité de 1.2.3.4.5-toluy-
lènequinoxalinetétraéthylate d'éthyle dissous dans
l'alcool absolu et chaud, la quantité théorique d'éthyl-
late de sodium également en solution alcoolique (soit
deux molécules d'éthylate de sodium pour une molécule
d'éther). En chauffant pendant quelques minutes au
bain-marie, la coloration jaune du liquide passe au
brun et bientôt un sel de sodium se précipite en
flocons orangés. Lorsque le mélange est froid, on y
ajoute le même volume d'eau et on précipite l'éther
cétonique formé par l'acide sulfurique étendu. On
filtre à la trompe, on lave avec un peu d'alcool froid,
puis avec de l'eau pour enlever l'acide sulfurique.
Le produit ainsi obtenu forme une poudre jaune
qu'on peut analyser sans autre purification. Le
corps, chauffé vers 220° se décompose sans fondre.

Il est soluble dans l'alcool, le chloroforme, l'acétone, le benzol surtout à chaud, facilement dans l'acide acétique cristallisable, insoluble dans l'éther, et la ligroïne. La solution dans l'acide sulfurique concentré est jaune et en versant cette liqueur dans l'eau il n'y a aucune précipitation.

La combustion donne les chiffres suivants :

I. 0,1622 gr. substance donnent
0,3670 gr. CO_2
0,0693 gr. H_2O .

II. 0,1710 gr. substance donnent
20,5 ccm. azote à 18° et
705,5 m/m. pression.

Trouvé :		Calculé pour $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{Az}_4$:
I	II.	
61,70 % C	—	61,61 % C
4,75 % H	—	4,46 % H
—	12,63 % Az.	12,50 % Az.

R É S U M É

Nous avons préparé avec certitude et étudié les corps suivants :

1. Quinoxaline diéthyloate d'éthyle.
2. Benzo cétopentaméthylèneazine-méthylolate d'éthyle.
3. Acide benzo- β -cétopentaméthylèneazine méthylolique.
4. Benzylidènephényle- β -cétopentaméthylèneazine-méthylolate d'éthyle.
5. Acide benzylidènephényle- β -cétopentaméthylèneazineméthylolique.
6. 1.3.4-Toluquinoxaline diéthyloate d'éthyle.
7. Tolu- β -cétopentaméthylèneazineméthylolate d'éthyle.
8. Acide tolu- β -cétopentaméthylèneazineméthylolique.
9. Toluylidènephényle- β -cétopentaméthylèneazine-méthylolate d'éthyle.
10. 1.2.3.4-Diquinoxalinetétraéthyloate d'éthyle.
11. 1.2.4.5-Diquinoxalinetétraéthyloate d'éthyle.
12. 1.2.3.4.5-Toludiquinoxalinetétraéthyloate d'éthyle.
13. Corps $C_{23}H_{20}O_6Az_4$.



CURRICULUM VITAE

Je suis né le 9 décembre 1878, à Winterthur (canton de Zurich), où, après avoir suivi les cours des écoles primaires et du gymnase, j'entrai au Technicum cantonal; j'y subis, avec succès, à la fin du cinquième semestre, en 1896, l'examen de capacité comme chimiste. Je fus ensuite employé pendant huit mois dans une fabrique de produits chimiques. En septembre 1897, je me fis inscrire à l'Université de Fribourg (Suisse); le 15 février 1901, j'y passai l'examen du doctorat.

Je me permets d'adresser ici mes plus sincères remerciements à Messieurs les professeurs qui ont dirigé mes études.



